

Patent/Publication: JP60132603A MEMBRANE

Bibliography**DWPI Title**

Asymmetric semi-permeable membrane formed from poly:aryl:ether:sulphone and used for reverse osmosis or ultrafiltration

English Title

MEMBRANE

Assignee/Applicant

Standardized: ICI LTD

Inventor

RICHYAA DO ANSONII HAN; DEEBITSUDO ROBAATO HORUMESU

Publication Date (Kind Code)

1985-07-15 (A)

Application Number / Date

JP1984248570A / 1984-11-24

Priority Number / Date / Country

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

JP1984248570A / 1984-11-24 / JP

Abstract

No Abstract exists for this Record

Classes/Indexing**IPC**

IPC Code(1-7) B01D 13/00 B01D 13/04 B32B 27/00

(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B32B 27/00	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B32B 27/00	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

JP FI Codes

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; B32B 27/00 A

JP F Terms

4D006; AA01; AA02; AB05; DA02; DA11; DB01; DB02; DB28; EA01; EA03; EA04; FA02; GA03; GA06; MA01; MA06; MA12; MA25; MA31; MB02; MB06; MB12; MB20; MC63 X; MC71; MC74 X; MC89; NA04; NA10; NA12; NA16; NA17; NA18; NA52; NA54; NA63; PA01; PB03; PB04; PB05; PB12; PB13; PB70
 4F100; AA17; AA17 K; AA18; AG00; AK54 A; AK54 B; AK54 J; AK55 A; AK55 B; AK55 J; AL01 A; AL01 B; BA02; BA16; EA04; EA06 1; GA20; GB56; JB00 B; JD01; JD01 A; JD01 B; JD01 K; JM02 A; JM02 B

DWPI Manual Codes

Expand DWPI Manual Codes

Legal Status

INPADOC Legal Status

Family**Family**

INPADOC Family (19)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198331198D0	1983-12-29	-	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552D0	1984-11-22	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFØRELSE AF FREMGANGSMAADEN
GB198428499D0	1984-12-19	-	ICI PLC	MEMBRANES
GR81009A1	1985-02-13	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552A	1985-05-24	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFØRELSE AF FREMGANGSMAADEN
AU198435744A	1985-05-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
EP145305A2	1985-06-19	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
JP60132603A	1985-07-15	RICHIIYADO ANSONII HAN	ICI LTD	MEMBRANE
ZA198409042A	1985-10-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
ES537916D0	1986-01-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES.
ES198604028A1	1986-06-01	-	ICI PLC	Asymmetric semi-permeable membrane
EP145305A3	1988-01-13	HANN RICHARD ANTHONY	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	MEMBRANES
AU580271B2	1989-01-12	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
AU198929502A	1989-05-18	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES

CA1262994A1	1989-11-14	HANN RICHARD A	ICI PLC	MEMBRANES
AU607583B2	1991-03-07	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLEETHERSULPHONES
EP145305B1	1992-02-05	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
AT72409T	1992-02-15	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.
DE3485501D1	1992-03-19	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.

Description

No Description exists for this Record

Citations

Citation

 Expand Citing Patents (5)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

Other

No Other exists for this Record

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP145305A2 Membranes

Bibliography**DWPI Title**

Efficient asymmetric semi-permeable membranes from sulphonated poly-aryl:ether sulphone by casting from a soln. of their esp. divalent metal salts in specified solvent mixts.

Original Title

Membranes

Assignee/Applicant

Standardized: ICI PLC

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Inventor

Hann Richard Anthony; Holmes David Robert

Publication Date (Kind Code)

1985-06-19 (A2)

Application Number / Date

EP1984307823A / 1984-11-12

Priority Number / Date / Country

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

EP1984307823A / 1984-11-12 / EP

Abstract**Abstract**

Divalent metal salts of sulphonated polyarylethersulphones and solutions thereof in a specified solvent mixture, for example a mixture of an alkyne carbonate, an ether and a carboxylic acid, hydroxy-substituted hydrocarbon compound or water can be used to produce membranes, such as asymmetric semi-permeable membranes for reverse osmo-sis. The divalent metal may be an alkaline earth metal, particularly barium. Membranes having a desirable combination of high salt rejection at a high water flux are also disclosed. These membranes may be used for the desalination of sea water and purification of brackish waters and industrial effluents.

Classes/Indexing**IPC**

IPC Code(1-7) B01D 61/02 B01D 61/14 B01D 71/68 C02F 1/44 C08G 65/48 C08G 75/23 C08J 3/11 C08L 81/06 (7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B32B 27/00	20060101		
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B32B 27/00	20060101		
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

Original IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

DWPI Manual Codes

 Expand DWPI Manual Codes

Legal Status

INPADOC Legal Status

Gazette Date	Code	Description
1997-09-26	REG -	REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR ST LAPSED
1997-08-01	PG25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO DE 1997-08-01
1997-08-01	NLV4 -	NL: LAPSED OR ANNULLED DUE TO NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE 1997-06-01
1997-07-31	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO FR 1997-07-31
1997-07-02	GBPC -	GB: EUROPEAN PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE 1996-11-12
1997-06-01	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO NL 1997-06-01
1996-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO GB 1996-11-12
1995-11-29	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE NL
1995-11-13	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE DE
1995-11-09	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE FR
1995-11-03	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE GB
1995-08-07	EUG -	SE: EUROPEAN PATENT HAS LAPSED 84307823.9
1995-07-31	REG -	REFERENCE TO A NATIONAL CODE CH PL PATENT CEASED
1995-05-31	BERE -	BE: LAPSED NORTH WEST WATER GROUP P.L.C. 1994-11-30
1995-01-31	EAL +	SE: EUROPEAN PATENT IN FORCE IN SWEDEN 84307823.9
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO BE 1994-11-30
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO CH 1994-11-30
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LI 1994-11-30
1994-11-13	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO SE 1994-11-13
1994-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO AT 1994-11-12
1994-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LAPSE BECAUSE OF NON-PAYMENT OF DUE FEES LU 1994-11-12
1994-06-08	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE GB 732E AMENDMENTS TO THE REGISTER IN RESPECT OF CHANGES OF NAME OR CHANGES AFFECTING RIGHTS (SECT. 32/1977)
1994-05-20	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR TP TRANSMISSION OF PROPERTY
1994-05-16	NLS	NL: ASSIGNMENTS OF EP-PATENTS NORTH WEST WATER GROUP PLC TE WARRINGTON, GROOT-BR
1994-02-15	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE NORTH WEST WATER GROUP PLC CH PUE ASSIGNMENT
1994-01-21	EPTA +	LU: LAST PAID ANNUAL FEE
1993-12-22	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE BE
1993-12-01	PGFP	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE LU

1993-11-24	ITPR +	IT: CHANGES IN OWNERSHIP OF A EUROPEAN PATENT CESSIOME NORTH WEST WATER GROUP PLC
1993-11-17	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE SE
1993-11-15	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE CH
1993-11-12	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE AT
1993-01-27	26N +	NO OPPOSITION FILED
1992-11-30	ITTA	IT: LAST PAID ANNUAL FEE
1992-05-22	ET +	FR: TRANSLATION FILED
1992-03-19	REF	CORRESPONDS TO: DE 3485501 1992-03-19
1992-02-21	ITF +	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED ING. C. GREGORJ S.P.A.
1992-02-05	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 B1 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1992-02-05	REF	CORRESPONDS TO: AT 72409 T 1992-02-15
1989-06-07	17Q +	FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-21
1988-08-17	17P +	REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-20
1988-01-13	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1985-06-19	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE

Get Family Legal Status

EPO License

 Expand License

EPO Procedural Status

 Expand EPO Procedural Status

Family

Family

INPADOC Family (19)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198331198D0	1983-12-29	-	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552D0	1984-11-22	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLØSENING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN
GB198428499D0	1984-12-19	-	ICI PLC	MEMBRANES
GR81009A1	1985-02-13	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552A	1985-05-24	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLØSENING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL

				UDFOERELSE AF FREM GANGSMAADEN
AU198435744A	1985-05-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
EP145305A2	1985-06-19	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
JP60132603A	1985-07-15	RICHIIAAD ANSONII HAN	ICI LTD	MEMBRANE
ZA198409042A	1985-10-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
ES537916D0	1986-01-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES.
ES198604028A1	1986-06-01	-	ICI PLC	Asymmetric semi-permeable membrane
EP145305A3	1988-01-13	HANN RICHARD ANTHONY	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	MEMBRANES
AU580271B2	1989-01-12	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
AU198929502A	1989-05-18	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLEETHERSULPHONES
CA1262994A1	1989-11-14	HANN RICHARD A	ICI PLC	MEMBRANES
AU607583B2	1991-03-07	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLEETHERSULPHONES
EP145305B1	1992-02-05	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
AT72409T	1992-02-15	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.
DE3485501D1	1992-03-19	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.

Claims

No Claims exist for this Record

Description

Description

 [Expand Description](#)

Citations

Citation

 [Expand Citing Patents \(13\)](#)

 [Expand Cited Patents \(4\)](#)

 Expand Cited Non-patents (1)

Other

Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

Designated States

European patent: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-132603

⑬ Int.Cl.*

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月15日

B 01 D 13/00
13/04
// B 32 B 27/00

B-6949-4D
7430-4D
7112-4F

審査請求 未請求 発明の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 膜

⑯ 特 願 昭59-248570

⑯ 出 願 昭59(1984)11月24日

優先権主張

⑯ 1983年11月23日⑯イギリス(C B)⑯8331198

⑯ 1984年11月12日⑯イギリス(C B)⑯8428499

⑰ 発明者 リチャード・アンソニー・ハン

イギリス国ダブリューエイフ・エキューイー, チェシャー州 ランカーン, ザ・ヒース (番地なし)

⑰ 発明者 デービッド・ロバート・ホルメス

イギリス国ダブリューエイフ・エキューイー, チェシャー州 ランカーン, ザ・ヒース (番地なし)

⑯ 出願人 インペリアル・ケミカル・インダストリー

イギリス国ロンドン市エスグリューリー1ビル・3ジェイエフ, ミルバンク, インペリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)

⑯ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明細書の添書(内容に変更なし)

明細書

1. (発明の名称)

膜

2. (特許請求の範囲)

1. 支持層と添生層がともに同一スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンから形成される半導体の半透膜であつて; 膜が比

流束 (m²・日⁻¹として)
(100- 塩排除率 %)

が少くとも 0.05 の値をもつような塩排除率と流束とをもつ、半透膜。

2. スルホン酸化ポリアリールスルホンが式
II ->Ph¹-O-Ph²-O-Ph¹-SO₃+

の繰返し単位を、繰返し単位

III ->Ph¹-O-Ph¹-SO₃-Ph¹-O-Ph¹-SO₃+

と共にせして任意の、繰返し単位

IV ->Ph¹-O-Ph¹-O-Ph¹-SO₃+

と共に含み、式中、

Ph¹ はフェニレン基であり、

Ph² は 1 個または 2 個の基-SO₃M¹ をもつフェニ

レン基であり、

M¹ は水素原子、金属原子およびまたは基NR₆であつて、基M¹は両端であつても異種であつてもよくかつ基M¹の割合は基-SO₃の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、

R¹はアルキル基である。

特許請求の範囲第 1 項に記載の膜。

3. 繰返し単位

V ->Ph¹-O-Ph³-O-Ph¹-SO₃+

を、式

VI ->Ph¹-O-Ph¹-SO₃-Ph¹-O-Ph¹-SO₃+

の繰返し単位と共に、かつ任意の式

VII ->Ph¹-O-Ph¹-O-Ph¹-SO₃+

の繰返し単位の少量と共に含むスルホン酸化ポリスルホン基導体であつて; 式中、

Ph¹ がフェニレン基であり、

Ph³ が 1 個または 2 個の基-SO₃M¹ をもつフェニ

レン基であり、

M¹ が基-SO₃の満足されていない原子価と結

合するのに十分な割合の 2 価金属である、スルホ

ン酸化ポリスルホン誘導体。

4. スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属。

a) 少くとも一つのアルキレンカーボネート、

b) 少くとも一つのエーテル、および

c) R^1COOH と R^1OH から選ばれ、 R^1 が水素原子または炭化水素基である、少くとも一つのヒドロキシル化合物。

を含む溶剤混合物の中で含む溶液。

5. スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンをその酸化において。

a) 少くとも一つのアルキレンカーボネート、

b) 少くとも一つのエーテル、および

c) R^1COOH と R^1OH から選ばれる少くとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物中で溶解し、得られた溶液を2価金属の化合物と接触させ、その際、 R^1 が水素原子または炭化水素基である；スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属とを含む溶液の製造方法。

6. 特許請求の範囲第4項に記載の溶液を支持体上へ流送し、支持体上の流送フィルムを膜表面中に浸漬し、そして膜を膜表面から回収する、膜の製造方法。

7. 特許請求の範囲第1項または第2項に記載の膜を使用して逆滲透または膜外側通を行なわることによる、海水脱塩または鹹水および工業的排水流の精製のための方法。

8. 膜が特許請求の範囲第1項または第2項に記載のとおりである逆滲透または膜外側通の装置。

3. [発明の詳細を説明]

本発明は膜、古らに具体的にいえば非対称半透膜、その膜の製造に使用する物質、そのような膜の製造方法、および溶液ならびに懸濁液を処理するための膜の用法、に関するものである。

設外が過および逆滲透のような分離工程において有用である膜はポリマー物質からつくることができる逆滲透に使用できる非対称半透膜はフィルム形成性イオン交換物質の溶液を支持体上へ流送し次いでそのフィルムをそのイオン交換物質の非

溶剤を使用して膜表面をなすことによつてつくることができる。非対称半透膜は膜の活性層として働く薄い浸透層とその活性層の補強支持体として働くより厚い多孔質層をもつことを特徴とする。

英國特許明細書M 1 2 5 8 8 5 1は特異化された構造をもつスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンを示している。これらの物質はイオン交換樹脂であるとして、そしてまた電気透析、燃料電池、電離および逆滲透を含めた多数の応用のための膜の製造に適するものとして、開示されている。米国特許明細書M 8 8 9 4は別のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンを示しており、それは簡単で容易に割離できるスルホン酸化技術によつてつくることができ、そしてこれらの物質もまた脱塩およびその他の工程用の膜をつくるのに用いることができる。

逆滲透用に用いる膜においては、高い水洗束における高い懸濁率の組合せが商業的にきわめて望ましいが、達成が困難である。一般的には、高い懸濁率をもつ膜は低い水洗束から提供せざ

して高い水洗束をなえる膜は低い懸濁率しか提供しないことが見出されている。

その上、膜が処理されつつある膜の構成成分による浸漬に対して良好な抵抗をもつことが望ましく、このことは劣化膜の吸排率に要する時間を最小にするからである。膜が所要の抵抗をもたない場合には、膜を前処理にかけて有害成分例えば膜、アルカリあるいは塩基を除くことが必要である。この種の前処理は処理工程全体のコストを増すので望ましくない。

本発明によると、膜が、比

$$\frac{\text{洗束}(\text{m} \cdot \text{日}^{-1}) \text{として}}{(100 \cdot \text{膜排率} \%)}$$

が少くとも 0.05 の値をもつような膜排率と洗束をもつ、支撑層と活性層がともに同一のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンから形成されている非対称半透膜が提供される。

膜の性質は逆滲透セルの中で 0.2 重量%の堿化ナトリウム水溶液を $40 \text{ パール} (4 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2})$ の圧力と 25°C の温度において便利に供給される。

以後の便宜のために、関係

波東
(100-塩排除率%)

は「膜フアクター」とよぶ。本発明による膜は代表的には少くとも 0.01、通常は少くとも 0.15 の膜フアクターをもつ。好みしい膜は少くとも 0.2 の膜フアクターをもつものであり、特に、少くとも 0.5 の膜フアクターをもつものである。

0.05 の膜フアクターは 0.75 m²・日⁻¹ の波東において 8.5 % の塩排除率をもつ膜によって達成されること、および低波東において高塩排除率をもたらす膜は高波東において低塩排除率をもつその他の膜もまたこの膜フアクターをもつ得ることが認められる。同様に 1 m²・日⁻¹ の波東において 9.0 % の塩排除率をもつ膜は 0.1 の膜フアクターをもち、一方、1.5 m²・日⁻¹ の波東における 9.0 % の塩排除率は 0.15 の膜フアクターに相当する。少くとも 0.2 の膜フアクターをもつ好みしい膜は 1 m²・日⁻¹ の波東における 9.5 % の塩排除率をもたらす膜は 2 m²・日⁻¹ の波東における 9.0 % の塩

排除率をもつものと含む。少くとも 0.5 の膜フアクターをもつ各別に好みしい膜は 1 m²・日⁻¹ の波東における 9.8 % の塩排除率または 1.5 m²・日⁻¹ の波東における 9.7 % の塩排除率をもつものと含む。

本発明の膜は優れた物理的性質例えば吸水性及びアルカリに対する感受性された抵抗をもつ。従つて、本発明の膜は他の物質から形成される膜の劣化をかこす優れた物理的性質をもつものである。

膜はそれらが選定された最小値の膜フアクターを達成するのに必要とされる塩排除率と水流束との組合せを保有するかぎり、いかなる厚さであつてもよい。膜の厚さは 2.0 から 3.0 ミクロメートルの範囲にあることができ、膜の厚さが 5.0 から 2.50 ミクロメートルの範囲、特に 7.5 から 2.00 ミクロメートルの範囲にある場合に特に有用な性質を得た。

膜はスルホン化ポリアリールエーテルスルホン（以後は単に、「スルホン化ポリスルホン」と呼ぶ）からつくられ、有用な膜は式



の繰返し単位を含むスルホン化ポリスルホンで以て得ることができ、式中、

Ph はフェニレン残基、好みしくはパラ-フェニレン残基であつて基 Ph の少くともいくらかがスルホン化されており、

n は 1 または 2 であつて n の膜はポリマー側に沿つて異なることができ、

M は水素原子、金属原子および/または基 NR₄ であつて、基 M は同様でも異様でもよく、基 M の割合は基-SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、そして R はアルキル基である。

n の膜は 1 または 2 のいずれかであることができるが、我々は n の膜がある繰返し単位について 1 でありその他の膜の繰返し単位について 2 であるコポリマーを使用して特に満足できる膜を製造した。

基 M は膜がその製造中あるいはその後の使用中に受けける処理に依存するものであり、基 M のすべてが同じものである必要はない。例えば、基 M は

例えば水素、ナトリウムおよびバリウムの原子の混合物であることができる。

スルホン化ポリスルホンは欧洲特許明細書 No 8894 のスルホン化ポリマーであることができ、それは式



の繰返し単位を式



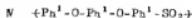
の繰返し単位と一緒にもつ物質であつて、

Ph¹ はフェニレン残基、好みしくはパラ-フェニレン残基であり、

Ph² は 1 価または 2 価の基-SO₃M をもつフェニレン残基、好みしくはパラ-フェニレン残基であり、

M は水素原子、金属原子および/または基 NR₄ であつて、基 M は同様でも異様でもよく、基 M の割合は基-SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、R はアルキル基である。

スルホン化ポリスルホンはまた式



の継返し単位を式Ⅲの継返し単位と一緒に含むことができ、式中、 Ph^1 は規定のとおりである。

式Ⅲの継返し単位において、 Ph^2 がオルソ-またはパラ-のフェニレン残基であるときには、代表的には 1 個だけの $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 基が存在し、一方、 Ph^2 がメタ-フェニレン残基であるときには代表的には 2 個の $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 基が存在する。 Ph^2 がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 基は一つのエーテル基に対してパラ-の位置に所在しかつ他方のエーテル基に対してメタ-の位置に所在し、それ以上のスルホン化は相互にメタ-位で $-\text{SO}_3\text{M}^1$ を所在させるようになる。 Ph^2 がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 基は一方のエーテル基に対してオルソ位にかつ他方のエーテル基に対してメタ位に吸われる。

歐州特許明細書 A 8 8 9 4 に記載のとおり、スルホン化コポリマーは継返し単位ⅢとⅣから成るコポリマーをスルホン化することによつてつくることができる。このスルホン化はコポリマ

ーを濃硫酸 (98% H_2SO_4) 中で原液において溶解し、式Ⅲの継返し単位中の副単位 $-\text{O} \text{---} \text{Ph}^1 \text{---} \text{O} \text{---}$ の本質上すべてのスルホン化に十分な時間の間複合物を提供することによつて容易に実施される。スルホン化にかけられるコポリマーは 1 から 9.9 モル% の単位Ⅲとそれに応じて 9.9 から 1 モル% の単位Ⅳ、単位Ⅳ、5 から 8.0 モル% の単位Ⅳとそれ応じて 9.5 から 2.0 モル% の単位Ⅲをもつことが適当である。スルホン化は単位Ⅳの少なくとも 9.0% を単位Ⅲへ変換するように実施することが望ましい。

本発明の第一の面に従つて膜を製造するに用いるスルホン化コポリマーは、ジメチルホルムアミド中で 2.5 ℃において 1 重量% ポリマー溶液として測定して、ポリマーの換算粘度 (RV) が少くとも 0.2、好ましくは少くとも 0.4 であるよりな高分子量のポリマー物質である。ポリマーは 2.5 までの RV を与えるよりもでのであつてよいが、一般的にはポリマーの RV が 2.0 をとれないことが好ましい。

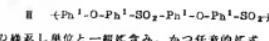
スルホン化されるべきコポリマーは所定の継返し単位ⅢとⅣを生成するモノマー類混合物を使用して便利につくられ、従つて単位ⅢとⅣはポリマー中に沿つて不規則的に分布される。従つて、スルホン化コポリマー中で、単位Ⅲ (およびⅣ) とⅣもまたポリマー鎖に沿つて不規則的に分布される。

スルホン化ポリスルホンの 2 価金属性の商標を保護することによつて膜をつくることができることを我々は発見した。

従つて、本発明のもう一つの面として、式



の継返し単位式



の継返し単位と一緒に含み、かつ任意の式



を含むスルホン化ポリスルホン誘導体が提供され、式中、

Ph^1 はフェニレン残基、特にパラ-フェニレン残基であり、

Ph^3 は 1 個または 2 個の基 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ をもつフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

M^1 は基 $-\text{SO}_3^-$ の満足されていない原子価と結合するのに十分な割合の 2 価金属である。

式 W の単位が存在する場合には、単位 V および V の 2.5 モル% 以下のモル割合、特に単位 V および V の 1.0 モル% 以下のモル割合で存在する。

金属 M^1 は好ましくはアルカリ土類金属であり、 M^1 がパリウムであることが特に好ましい。

本発明による膜はスルホン化ポリアリールエーテルスルホンと 2 価金属を有する溶剤混合物中に含む溶液からつくることができる。

さらに特徴的といえは、スルホン化ポリアリールエーテルスルホンと 2 価金属とを、スルホン化ポリアリールエーテルスルホンにについての非溶剤または溶剤で各々がある少くとも三つの成分を含む溶剤混合物の中に含む溶液が提供され、それらの三成分は、

a) 少くとも一つのヒドロキシル基を含みかつ

少くとも 8 の値をもつブルター I をもつ液体または低融点固体。

b) 少くとも 8 の値をもつブルター D と 3 より大きくないブルター P をもつ液体または低融点固体。

c) 少くとも 8.5 の値をもつブルター P と 3 より大きくない値をもつブルター I 且をもつ液体または低融点固体。

であり、この場合、溶剤混合物は単一相を形成し、溶剤混合物の成分がいずれも溶剤混合物の他成分となるいはスルホン酸化ボリアリールエーテルスルホンと反応あるいは錯化しない。

スルホン酸化ボリアリールエーテルスルホンは好ましくはここに記載される物質であり、2 頭金属は好ましくはパリウムである。スルホン酸化ボリアリールエーテルスルホンは溶剤混合物中でそれの 2 頭金属として溶かすことができる。あるいは塩を溶剤混合物中で形成させることができる。

「低融点固体」とは室温において固体であり、50℃より高くない融点をもつ物質を意味する。

溶解パラメーターの概念は科学文献中の多くの論文において論じられており、なかでも、C.M. ハンセンによる *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 8 (1969年3月)、2-11頁における論文がある。溶解パラメーターが考慮されているその他の論文は、なかでも、*Chem. Reviews.*, 75 (1975), 731-753頁、およびカーター・オスマーラの『Encyclopedia of Chemical Technology』第2版、Supplemental Volume (1971) 889-910頁、がある。

ブルター H, ブルター D, およびブルター P の表記はハンセンの論文において与えられており、これらは溶剤混合物の成分(a), (b), および(c)として使用するのに適する液体を決めるのに使用できる。

溶剤混合物の成分(a)としての使用に好ましい物質は少くとも 8 のブルター H, 8 より大きくないブルター D および少くとも 6 のブルター P をもつ。特に好ましい物質は 10 より大きいブルター H, 8 より小さいブルター D および少くとも 6 のブル

溶剤混合物中で、ブルター I, ブルター D, およびブルター P は溶剤混合物の成分である各物質の溶解パラメーターの成分であり、表現

$$(ブルター O)^2 + (ブルター H)^2 + (ブルター D)^2 + (ブルター P)^2$$

によつて関係づけられ、この場合、ブルター O は溶解パラメーターであつて表現

$$(ブルター O) = \left(\frac{dE_V}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

によつて与えられ、ここに、

dE_V は $dH - RT$ に近似するモル凝集エネルギーであり、

dH は蒸発潜熱であり、

R はガス恒数であり、

T は絶対温度であり、

V はモル容積である。

さらに肯定的にいえば、ブルター I は溶剤パラメーターの水素結合成分であり、ブルター D は溶解パラメーターの分散成分であり、ブルター P は溶解パラメーターの極性成分である。

ブルター P をもつ。ハンセンの論文から、所要値のブルター I をもつ物質は少しだから、わずかにジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、メタノールおよび水が好ましい物質についての説明を與えた。

溶剤混合物の成分はとして用いるのに好ましい物質は少くとも 8 の値のブルター D, 3 より大きくないブルター P および 4 より大きくないブルター I をもつ。好ましい要請を満たす物質は、なかでも、1,4-ジオキサン、およびいくつかのヘロイ化水素を含む。フランおよびテトラヒドロフランはブルター D, ブルター P, およびブルター I の好ましい値をもつが、これらの物質がスルホン酸化ボリスルホンと錯化する傾向があるために併用される。多くの炭化水素、特に環状炭化水素、はブルター D, ブルター P およびブルター I の好ましい値をもつが、溶剤混合物の成分(a)と(c)として使用するたいていの物質と単一相混合物を形成しない。

溶剤混合物の成分(a)として使用する好ましい物

質は少くとも 8.5 のデルタ- P 、3 より大きくな
いデルタ- H 、および少くとも 7.5 のデルタ- D
をもつ。好ましい要件を満たす物質はなかでも、
プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネ
ートを含む。

溶剤混合物の成分はスルホン酸化ポリスルホン
およびそれの 2 価金属塩についての非溶剤または
貯蔵剤であり、ポリマーは代表的には 5 重量% 以
下、好ましくは 1 重量% 以下、特に 0.1 重量% 以
下の量で成分の各々の中で可溶である。

スルホン酸化ポリスルホンおよびそれの 2 価金
屬塩好ましくは溶剤混合物中で少くとも 1.0 重量%
、より好ましくは少くとも 1.5 重量%、特に少
くとも 2.0 重量% 例えば 25 から 30 重量% の量
で可溶である。溶剤混合物中で溶解するポリマー
量は得られる溶液が表面で膜に液滴であるよ
うな量であるべきであり、これは溶剤混合物の成
分だけではなくポリマー分子量とポリマーのスルホ
ン酸化度に依存する。

溶剤混合物の成分とそれらの割合は好ましくは、

溶剤混合物が 4.5 から 5.5 の範囲の値のデルタ- H 、4 から 8 の範囲の値をデルタ- P 、および
7.5 から 9 の範囲の値のデルタ- D をもつような
ものである。

使用できる溶剤混合物は

- (a) R^1 が水素原子または炭化水素基である、
 R^1OH または R^1COOH 、
- (b) エーテル、特に環状エーテル、および
- (c) アルキレンカーボネート、

を含むものである。

溶剤混合物の中で、成分(a)であるヒドロキシル
化合物は好ましくは、 R^1 が水素原子あるいは低
級アルキル基例えば 1 個から 6 個の炭素原子を含
むアルキル基である化合物である。ヒドロキシル
化合物は好ましくは式 R^1OH の化合物であり、特
に水である。1,4-ジオキサンは溶剤混合物の成
分(1)として使用するのに特に適している。溶剤混
合物の成分(1)であるアルキレンカーボネートは好
ましくは、アルキレン基が 2 個または 3 個の炭素
原子を含むものであり、例えば、プロピレンカー

ボネートまたはエチレンカーボネートであること
ができる。

膜は溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホン
と 2 価金属の浴液を流すおよび凝固させることに
よって形成することができ、溶剤混合物が十分な
揮発性をもつ少くとも一つの成分を含み從つてこ
の成分が少くとも部分的に前段階純度にまで昇華し、
その後後述のフィルムと支撑体を凝固浴中で浸漬す
ることが好ましい。スルホン酸化ポリスルホンの
量が揮発性成分の少くとも部分的な蒸発の結果と
して生ずる残留溶剤混合物中で溶解度を低下さ
せることも好ましい。

溶剤混合物は四種またはそれより多くの成分か
ら成り得るが、溶剤混合物調製の便宜上、成分の
数を減らし從つて溶剤混合物は代表的には三成分
から成ることが好ましい。

広い範囲の溶剤混合物が使用できる。欧州特許
明細書 No. 88 94 を翻訳してここで開示されると
おりのスルホン酸化ポリマーール-エーテルスルホ
ンとその 2 価金属塩については、我々はプロピレ

ンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水か
ら成る混合物から満足できる特徴をもつ溶剤混合
物を得た。この混合物は少くとも 1.5 重量% のア
ロピレンカーボネート、少くとも 1.5 重量% の
1,4-ジオキサン、および 2.5 重量% 以下の水か
ら成り、三成分の合計量が 1.00 重量% である、
ことが適当である。混合物が 5 から 20 重量% の
水、2.0 から 7.0 重量% のプロピレンカーボネ
ート、および 2.0 から 6.6 重量% の 1,4-ジオキサ
ンを含み、三成分の合計量が 1.00 重量% である、
ことが特に好ましい。

ある特定のスルホン酸化物質についての最も適
当である混合物は基本のポリマー溶解度をわちス
ルホン酸化されていない物質に依存するだけにな
く、ポリマーのスルホン酸化比とそしてまた生成
される金属塩の性質にも依存する。「スルホン酸
化比」とは、スルホン酸化ポリマー中のスルホン
酸化フェニレン残基の数とスルホン酸ポリマー中
の非スルホン酸化フェニレン残基の数との比を意
味する。このスルホン酸化比は既定によつて既定

できる。一般には、低いスルホン酸化比をもつポリマーは溶剤混合物についてのデルタ- η およびデルタ- P の値を下げた溶剤混合物を必要とする。プロピレンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水の溶剤混合物については、これは低い水の含量と高い1,4-ジオキサン含量をもつ混合物で以て達成される。あるえられたスルホン酸化ポリマーとその金属塩についての最も適当な混合物は容易に試行によって確認できる。このようにして、ここで規定する単位ⅢおよびⅣを含みかつ単位Ⅱを本質上含まずかつ単位Ⅲの割合がスルホン酸化比1:10をえるようなものである。スルホン酸化ポリアリールエチルスルホンおよびそのパリウム塩の場合、好ましい混合物は5:3:1の藍墨比でプロピレンカーボネート、1,4-ジオキサンおよび水から成ることを我々は見出した。

溶液は、スルホン酸化ポリスルホンを、その2価金属塩を含めて、ある適当な形態例えば粉、チップ、粒で溶剤混合物で溶解して1.0から4.0

重量%のスルホン酸化ポリスルホンを含む溶液を形成させる。ポリマーの溶解は室温において実施することができ、より熱湯またはより高溫も必要な場合は使用してよい。

溶剤混合物中に溶解されるポリマーはそれの導前形成させた2価金属塩として添加してもよい。しかし、2価金属塩のいくつか、例えばパリウム塩、は溶剤混合物で容易に溶解し、あるいは不溶性である。このような塩の溶解はスルホン酸化ポリマーをその懸液で溶剤混合物中で解離し、得られる溶解を2価金属化合物と接触させて2価金属塩とスルホン酸化ポリスルホンとの所望の塩を形成させることによつてつくることができる。2価金属化合物は好ましくは固形状第ⅢA族の金属性例えばマグネシウムまたはカルシウムの化合物であり、パリウム化合物を使用することが好ましい。2価金属化合物は酸化物、水酸化物あるいは促進塩であることができるが、しかし、促進塩と反応し得るその他の化合物も使用できる。我々は金属化合物として酸化パリウムを使用して高い水の流

束において高い導通率をもつ組合せをもつ談を得たのである。

スルホン酸化ポリスルホンの溶解が2価金属化合物と反応せしめる工程を使用する場合、2価金属化合物は好ましくはスルホン酸化ポリスルホン中のスルホン酸の少くとも25%と反応するのに十分な量で使用するのが好ましい。しかし、スルホン酸基の少くとも80%、特に本質上100%と反応するのに十分な量で2価金属化合物を使用することが特に好ましい。

2価金属化合物は化学量論的割合でスルホン酸化ポリスルホン溶液に添加して本質上完全に反応を保証することができる。2価金属化合物とスルホン酸化ポリスルホン含有溶液との反応は本質上室温において実施することができるが、必要なならば、より高い温度およびより低い温度、例えば0℃から100℃の範囲の温度を使用できる。

溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホンと2価金属の溶液は溶液および固形させて膜を形成させることができる。

さらに特徴的にいえば、液型のスルホン酸化ポリスルホンを

- ① 少くとも一つのアルキレンカーボネート、
- ② 少くとも一つのエーテル、および
- ③ R¹COOH と R¹OH から選ばれる少くとも一

つのジロキシル化合物、

を含む溶剤混合物の中で溶解し、その溶液を2価金属化合物と接触させて2価金属とスルホン酸化ポリスルホンとの塩を形成させ、2価金属化合物の固状未反応物を溶液から分別し、溶液を支持体上へ廻流して支持体上に溶液のフィルムを形成させ、フィルムと支持体を蒸発浴中に浸漬し、膜を回収し；この場合、R¹は水素原子または炭化水素基である。

スルホン酸化ポリスルホンの金属塩の溶液は支持体上の液膜によつて膜として形成される。支持体上への液膜は本質上室温において実施できるが、必要なならばより高溫およびより低温を用いることができる。支持体は例えばガラスまたは金属性の板のような非常孔質平面であることができ、あるいは

はまた、吸物のような多孔質支持体であることもでき、そして、適切である場合には、ある他の形状のものであつてもよい。十分な溶媒を慣用的方式で支持体上へ供給し、適当な機械的手段によつて必要な通りに調節し得る所置の厚さのフィルムが得られる。少くとも 2.0 マイクロメートルで 3.00 マイクロメートル以下、最も好ましくは 5.0 から 2.50 マイクロメートルまで、そして特に、7.5 から 20.0 マイクロメートル、の厚さをもつフィルムをつくることが好ましい。さらにはまた、微細中空ファイバーを、溶媒を中央マンドレルをもつドライを通過して押出し、溶剤のいくらかを蒸発させ、次にファイバーを凝固浴中に通過させることによつてつくることができる。

支持された液状フィルムを短時間、1.0 秒から 5 分間、大気によつてつづつフィルムから溶剤混合物の少くとも一つの成分の少くとも一部の蒸発をおさせ、その後、支持フィルムを凝固浴中に浸漬することが有利である。凝固浴は水浴液、例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウム

のようないかなる無機塩の溶液を含むことができ、あるいは高分子化合物の成分の一つまたは一つより多くのものから例えば形成される非溶剤液体あるいは液体混合物であることができる。好ましくは、凝固浴は純水である。凝固浴の温度は一般的には -2.0 ℃ と 60 ℃ の間にあり、好ましくは約 0 ℃ である。凝固処理は 1 分と数時間の間、例えば、5 分と 60 分の間であつてよい。

凝固処理後、膜を回収する。非溶剤の場合には、膜は支持体から剥がれるが、多孔質支持体の場合には、膜は支持体へ付着残る。回収した膜は構造を復元するために熱処理へかけることができる。このような処理は好ましくは昇温、代表的には 7.0 ℃ から 15.0 ℃ における無機塩水浴槽中の浸漬を含む。この熱処理は膜を圧力 (4 から 100 KN/m²) 下で非溶剤支持体上の多孔質高分子、塩結晶、ステンレス網あるいはアルミニウムのようないかなる多孔質支持体の間に巻きながら実施することができる。調製し得らかの熱処理を行なつたのちに、膜は好ましくは蒸留水で以て洗浄して表面のイオン種を除去、

次いで必要になるまで蒸留水中に貯える。

溶液によつてつくられる膜は 2 価金属の形でスルホン化ポリスルホンから形成される。しかし、凝固浴およびその後の熱処理浴が無機塩を含む場合には、イオン交換が膜中の 2 価金属イオンと溶媒中の金属イオンとの間でおこり得る。

膜の表面に使用する前に、膜は適当な膜で以て処理してスルホン化ポリスルホンの塩をその膜型へ変換することができ、そして、本発明は膜型あるいは異なる特定金属塩の型のスルホン化ポリスルホンへ制限されないと理解されるべきである。

膜の性質の変動の可能性を減らすために、洗浄浴得失におけるすべての段階および凝固工程は時間、温度および湿度の注意深く制御された条件のもとで実施することが望ましい。洗浄とその後の蒸発の間、湿度が約 6.5 % の固相湿度をとることが好ましく、例えば 3.5 から 5.0 % の固相湿度であることが好ましい。

本発明の方法によつて得られる膜は各種の広範

図の水性または非水性の溶液または蒸留水の処理に限り得失法または逆滲透法によつて使用できる。特に、海水の脱塩と鹹水および工業的排水の濃縮にそれらを使用できる。

スルホン化ポリスルホンから形成した膜は膜およびアルカリのようないかなる物質の存在に対してもより抵抗性がある。従つて、スルホン化ポリスルホンから形成された膜を使用して、セロローメテラメチルのようないかなる材料から形成された膜の劣化をひきおこす水素の吸収性物質の存在下において水溶性を抵抗することができる。

付属の図面は本発明の膜を使用し得る逆滲透セルの組合の実現である。

セルは密閉容器 1 から成り、これは内部的に段階 2 によつて 2 部に分割されている。段 2 は多孔質物質シート 3 例えばアルミニウムの膜と接触し、シート 3 は多孔質板 4 によつて支持され、この多孔質板は非半透性でありかつ段 2 の機械的変形を防ぐのを助ける。段 2、シート 3 および多孔質板 4 はそれらの縫において膜からのおれを防ぐように縫め付け

られている。容器1は図2によつて大きい区画5と小さい区画6とに分割されている。大きい区画5には液体の供給と吸出しがために配置7と8が設けられている。小さい区画6には配置9がとりつけられている。使用時には、圧力下の液体、例えは $4 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ の圧力下の海水を容器の区画5の中へ配置7を通して送り、配置8を越して抜出す。圧力は逆張道を走らせるのに十分なものであり、いくらかの水が図2を通過つて区画6の中へ入り、そこから配置9を通じて放出される。装置は室温(約25°C)で操作できるが、より高い温度も使用できる。通常工事においては、配置をもう一つ容器1の区画6へ送りそれによつて、集められたある液体であるヤクリア液体の逆張の流れが区画6を通過する。その他の修正および実形は当筆執筆者に既知の方式で実施できる。

膜が高い水流束(少くとも $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$)における高い塩排除率(少くとも90%)の組合せを保有することが好ましい。しかし、ある応用、例えは脱水、については、より低い塩排除率を許容す

ることができる。従つてそのような応用に対しては、使用する膜が塩排除率および水流束のそのような組合せを提供することは肝要ではない。

本発明の各例の側面が以下の実施例によつて述べかれているが、限別を意味するものではなく、それらの中において膜およびパーセンテージは荷配しないかぎり量によつている。

実施例1

東邦特許公報No.894に記載のとおりの、

Ph^2 がパラ-フェニレン残基であつてMは水素原子である単位Ⅱの3.3モル%と単位Ⅲの6.7モル%とを含み、スルホン化度比が1:1.0で換算粘度(ここで規定するとおりの)が0.82である、スルホン化度ポリアクリルエーテルスルホンコポリマーを25°Cにおいて5:3:1重量部比のアロビレンカーゴネット/1,4-ジオキサン/水混合物で溶解して、溶剤混合物中の2.5重量%コポリマー溶液を得た。

酸化バリウム(BDH工業用、純度95%以上で粒径は1.0マイクロメートル以下)をスルホン酸

基を相当するバリウム塩型へ変換させるのに必要な化学量論的量で溶解して添加した。混合物を25°Cで1.0時間搅拌し、この時間までに固形酸化バリウムは溶解してしまつた。膜を3.0マイクロメートルのメッシュのガードを通して押出し、次いで2000 r.p.m.で20から30分間遠心機にかけた。

得た膜をガラス板上へ流延し、フィルムの厚さを手動で真鍮製の紙べねを用いて調節した。このようにして形成させたフィルムを大気へ室温において1分間さらし、その後でその他の蒸留水中で30分間反復することによつて蒸留させた。膜を蒸留水で以て洗浄し以て試験まで蒸留水中で貯えた。

膜は前述のタイプの装置を用いて試験し、その装置内に膜を多孔質支持体と接触させて置き、流延中に空気へ露出された膜である露出側へ0.2%塩化ナトリウム水溶液を膜面を横断してポンプで以て約4 $\text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ の圧力と25°Cの温度において供給した。膜を貯貯する液体を分析した。

実施例2および3

実施例1の過程を繰返したが、酸化カルシウム(実施例2)または酸化マグネシウム(実施例3)を酸化バリウムの代りに使用した点が異なる。

比較実施例AおよびB

実施例1の過程を繰返したが、金属化合物を使用せず(比較実施例A)、あるいは酸化アルミニウムを使用した(比較実施例B)点が異なる。

実施例1から3と比較実施例の試験結果を第1表に示す。

第1表

実施例または 比較実施例	S.R. (%) (a)	水流束 (m ³ · 日 ⁻¹) (b)
1	9.5	0.4
2	9.37	0.18
3	8.73	0.47
A	8.8	0.27
B	5.3	1.89

第1表説註

(a) S.R.は塩排除率であり、膜セルへ供給さ

れる硝基の電導度を測定しつつ膜を通過する硝基の電導度を測定し、次の関係式を用いて決定する。

$$\text{塗膜率} \% = \left(1 - \frac{\text{通過液の電導度}}{\text{供給液の電導度}} \right) \times 100$$

注) 流束は $1 \text{ ml} \cdot \text{日}^{-1}$ の膜面積を 1 日で通過する硝基の容積 (ml^3 として) であり、 $\text{ml} \cdot \text{日}^{-1}$ として表記される。

実施例 4 から 2.0

実施例 1 に述べたとおりのスルホン酸化ガリアリールエーテルスルホンコポリマーを 25°C の温度において 5 : 3 : 1 重量比のプロピレンカーボネート / 1,4-ジオキサン / 水混合物中で溶解して溶剤混合物中の 2.6.6 重量% コポリマー硝基を得た。

酸化パリウム (実施例 1 に使用したもの) を溶剤へスルホン酸基と完全反応を与える計算量で溶解した。混合物を 25°C で 1.0 時間攪拌し、その時間までに固形酸化パリウムはすべて溶解した。硝基を実施例 1 の場合と同じく過酸化過塩素酸を得た。

硝基からの膜の生成は湿度と温度が制御された室中で実施した。硝基をガラス板上へ流下し、板上で形成されたフィルムの厚さは手動で真鍮製版べニヤを使用して測定した。この操作は完了までに 3 から 1.2 秒を要した。

既知湿度の空気中で 6.0 秒蒸発後、フィルタの膜面を約 1°C の水の中で 2.0 分間浸漬することによって実施した。

回収した膜を実施例 1 のとおりに洗浄、脱脂およびテスチした。脱脂条件のさらに詳細と生成膜試験結果を第 2 表にまとめた。

第 2 表 脱脂

(a) および (b) は第 1 表の脱脂と同じ。

(c) M.P. は模ファクターであつて次の関係式で与えられる。

$$\text{流束} (\text{ml} \cdot \text{日}^{-1}) \text{として} \\ (100 \cdot \text{塗膜率})$$

印をつけた実施例においては、パリウム塩は他の実施例した前日につくり、残りの実施例においては同じ日にパリウム塩をつくり硝基を成膜した。

実施例 2.1 および 2.2

実施例 4 から 2.0 の過程を酸化亜鉛 (実施例 2.1) または酸化パリウム (実施例 2.2) を使用して操作した。流束は 6.2% の湿度と 2.05°C の温度において実施した。比較のために、この過程を経過したが、ただし、スルホン酸化ポリスルホンの事前形成ナトリウム塩をスルホン酸化ポリスルホンの膜面の代りに使用し次いで金属性酸化物を溶解した点が異なる。膜の厚さは 0.15 mm であつた。

結果を第 3 表に示す。

実施例	調定条件		属性質			
	流束 (ml)	湿度 (%)	厚さ (μ)	S.R. (ml) (ml ⁻¹)	流束 (ml) (ml ⁻¹)	M.P. (c)
4	3.9	21.5	0.8	8.6	9.35	1.1
5	4.3	21.5	1.0	8.7	9.42	1.55
6	4.5	21.5	0.3	7.6	9.73	1.36
7	4.7	2.2	0.8	1.31	9.78	1.19
8	4.75	2.2	0.9	9.4	9.86	0.85
9	4.5	2.2	0.8	1.49	9.88	0.79
10	4.4	2.2	0.7	1.02	9.55	1.34
11	4.4	2.25	1.0	6.1	9.67	0.8
12	4.35	2.3	0.6	2.00	9.54	1.0
13	4.0	2.25	0.6	1.20	9.63	1.66
14	4.15	2.2	0.5	5.0	9.54	0.96
15 ^a	4.15	1.95	0.6	9.9	9.73	0.73
16 ^a	4.15	1.95	0.6	9.6	9.33	1.42
17 ^a	4.1	2.0	0.5	1.70	9.43	1.0
18 ^a	4.2	2.0	0.5	8.8	9.6	1.0
19 ^a	4.2	2.0	0.8	11.6	9.06	2.2
20 ^a	4.3	2.0	0.7	10.9	9.63	0.9
						0.53

第3表

実施例または 比較実施例	S.R. (S) (a)	流束 (m ⁻¹) (b)
21	6.72	0.72
22	9.30	0.74
C	3.28	1.78

第3表脚註

(a) と (b) は第1表脚註と同じ。

実施例2-3および2-4

欧洲特許公報 No. 88 9 4に記載のとおりの、4.0 モル%の単位 (b) と 6.0 モル%の単位 (a) を含み 1 : 8 のスルホン酸化比と 1.54 の換算粘度とをもつスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、2.5 °Cにおいて 5 : 3 : 1 の重量部比のプロピレンカーボネート / 1,4-ジオキサン / 水混合物の中で溶解した。得た溶液を酸化ペリウムと反応させ、0.15 mm の厚さの膜に形成し、実施例4から 2.0 の場合と同じに試験した。詳細はさらに第4表に示

膜を試験し数日間各種溶剂中に浸漬してもう一度試験した。比較の目的で、試験をまた、商業的に入手できるセルローズアセテート膜についても実施し、これは供給された時点に熱処理にかけられていたものである。

第5表に試験結果を示す。

第5表

実施例 または 比較実施例	繊維質 (a)	溶 剤 (b)	時間 (日) (b)	S.R. (a) (b)	流束 (b) (m ⁻¹) (b)
25	SPS	C ₆ z	0	9.15	0.42
26	SPS	C ₆ z	8	56.7	0.39
27	SPS	HC ₆	0	9.75	0.57
28	SPS	HC ₆	6	8.0	0.49
29	SPS	NaOH	0	9.48	0.42
30	SPS	NaOH	6	6.09	0.65
31	SPS	NaC ₆	0	9.17	0.59
32	SPS	NaC ₆	6	6.41	0.51
D	CA	C ₆ z	0	8.80	2.232
E	CA	C ₆ z	9	8.87	1.73
F	CA	HC ₆	0	8.18	2.56
G	CA	HC ₆	6	0	N.D.
H	CA	NaOH	0	8.26	2.89
I	CA	NaOH	6	0	N.D.

されている。

第4表

実施例	C.R. (a)	測定条件		性 質		
		濃度 M ₁ (%)	濃度 M ₂ (%)	(C) (°C)	S.R. (a) %	流束 (b) m ⁻¹ (b)
23	2.0	6.6	2.1	94.3	1.0	0.18
24	2.6	8.0	2.25	94.7	0.19	0.035

第4表脚註

(a) と (b) は第1表脚註と同じ。

(c) は第2表脚註と同じ。

(d) C.R. 濃度は前段中に示されているスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーの重量%濃度である。

実施例2-5から3-2

膜を実施例4から2-0に記載のとおり、6.5%の湿度と21 °Cの温度においてつくつた。膜は0.15 mm の厚さであつた。前出各実施例と同様に膜は熱処理しなかつた。

第5表脚註

(a) と (b) は第1表脚註と同じ。

(c) SPS は実施例1のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーである。

CA は商業的に入手できるセルローズアセテート膜である。

(d) C₆z は新規塩基 1.00 mm を含む水。

HC₆ は 1 N 塩酸。

NaOH は 1 N 水酸化ナトリウム水溶液。

NaC₆ は塩化ナトリウムの 0.2 重量%水溶液。
(e) O は膜を試験溶剂中に浸す前に試験を実施したこと示す。

6, 8 および 9 は、その指示日数の間試験溶液の中に膜を浸したのちに試験を実施したこと示す。

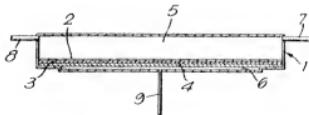
N.D. はその数値を測定しなかつたことを示す。

4. [図面の簡単な説明]

図面は本発明の膜を使用できる逆浸透セルの構造的表現である。

1 : 容器
 2 : 製
 3 : 多孔性物質シート
 4 : 多孔性支持板
 5, 6 : 1 の区画
 7, 8, 9 : 配管

代理人 井端士 謂 俊 春 三 (外 4 名)



手 続 様 正 書

昭和 60 年 1 月 27 日

特許庁 五 官 志 賀 学 成

1. 事件の表示

昭和 17 年特許願第 2424790 号

2. 発明の名称

版

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 前 インペリアル・ケミカル・イ・テクノロジーズ
ビニカル・リミテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町24-206号室(TEL: 270-6641-6)
氏 名 (2770) 井端士 謂 俊 春 三

5. 補正の対象

タイプした明細書



6. 補正の内容

別紙の通り(5点、内容ははまぞう)